

# MANUFACTURE OF GROUP III NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

**Publication number:** JP8116089

**Publication date:** 1996-05-07

**Inventor:** SASA MICHINARI; YAMAZAKI SHIRO; KOIKE MASAYOSHI; MANABE KATSUhide; AKASAKI ISAMU; AMANO HIROSHI

**Applicant:** TOYODA GOSEI KK; JAPAN RES DEV CORP; AKASAKI ISAMU; AMANO HIROSHI; UNIV NAGOYA

**Classification:**

- **International:** *H01L33/00; H01L21/86; H01L33/00; H01L21/70; (IPC1-7): H01L33/00; H01L21/86*

- **European:**

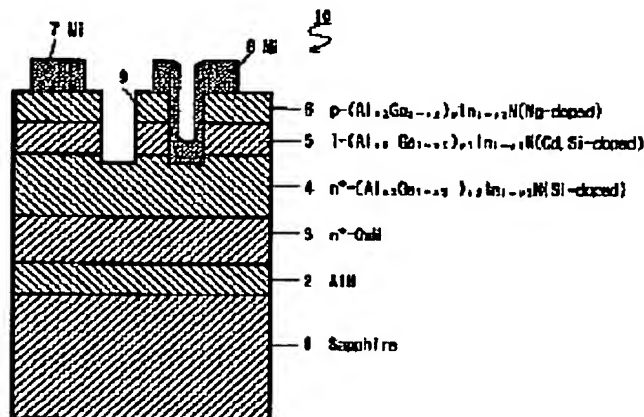
**Application number:** JP19940279906 19941018

**Priority number(s):** JP19940279906 19941018

Report a data error here

## Abstract of JP8116089

**PURPOSE:** To prevent the generation of lattice defect in a light emitting layer, and improve the light emitting efficiency of a light emitting element, by irradiating electron beam with a voltage wherein the electron beam does not invade a light emitting layer, in order to form a P-layer. **CONSTITUTION:** In a light emitting diode 10, a sapphire substrate 1 is arranged, and a buffer layer 2 is formed on the substrate 1. A high carrier concentration N<+> layer 3, a high carrier concentration N<+> layer 4, an I-layer (light emitting layer) 5, a P-layer 6 are formed in this order on the buffer layer 2. An electrode 7 connected with the P-layer 6 and an electrode 8 connected with the high carrier concentration N<+> layer 4 are formed. The electrode 7 and the electrode 8 are electrically dielectrically isolated by a trench 9. Particularly the P-layer 6 is irradiated with an electron beam of an acceleration voltage which is so set that the electron beam invades only the thickness by which acceptor impurities are added and act as a carrier injection layer. Thereby defect is not generated in crystal of the light emitting layer 5, and the light emitting efficiency of the light emitting diode 10 is improved.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-116089

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 33/00

21/86

識別記号

C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/ 86

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-279906

(22) 出願日 平成6年(1994)10月18日

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

(71) 出願人 591014949

赤崎 勇

愛知県名古屋市西区浄心 1 丁目 1 番 38-  
805

(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

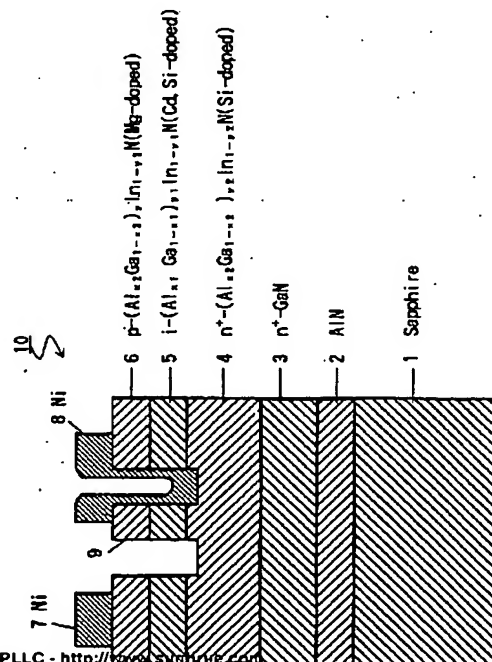
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3 族空化物半導体発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 発光強度の向上及び発光色の青色化の向上

【構成】 サファイア基板 1 上に 500 Å の AlN のバッファ層 2 が形成され、その上に順に、膜厚約 2.0 μm、電子濃度  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  のシリコンドープ GaN の高キャリア濃度  $n^+$  層 3、膜厚約 2.0 μm、電子濃度  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  のシリコンドープの  $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_{1-y}\text{N}$  の高キャリア濃度  $n^+$  層 4、膜厚約 0.5 μm、亜鉛及びシリコンドープの  $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_{1-y}\text{N}$  の  $n$  層 (発光層) 5、膜厚約 1.0 μm、ホール濃度  $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  のマグネシウムドープの  $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_{1-y}\text{N}$  の  $p$  層 6 が形成されている。 $p$  層 6 は下層の発光層 5 には電子線が侵入しない加速電圧で電子線が照射されることで  $p$  型化されている。そして、 $p$  層 6 と高キャリア濃度  $n^+$  層 4 とに、それぞれ、接続するニッケルで形成された電極 7 と電極 8 とが形成され、それらは、溝 9 により電氣的に絶縁分離されている。

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 3族窒化物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ;  $x=0$ ,  $y=0$ ,  $x=y=0$ を含む)を用いて、n伝導型を示すn層と、p伝導型を示すp層と、その間に介在する発光層がホモ接合、シングルヘテロ接合、又は、ダブルヘテロ接合で形成された3層構造を有する発光素子の製造方法において、

前記p層を、アクセプタ不純物が添加されてキャリア注入層として機能する厚さだけに電子線が侵入するように設定された加速電圧で電子線を照射することで形成することを特徴とする3族窒化物半導体発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は3族窒化物半導体を用いた発光素子に関する。

## 【0002】

【従来技術】 従来、青色の発光ダイオードとしてAlGaInN系の化合物半導体を用いたものが知られている。その化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】 最近、AlGaInN系半導体においても、Mgをドーピングして電子線を照射したり、熱処理によりp型化できることが明らかになった。この結果、従来のn層と半絶縁層(1層)とを接合させたMIS型に換えて、AlGaNのp層と、ZnドーピングのInGaNの発光層と、AlGaNのn層とを用いたダブルヘテロpn接合を有する発光ダイオードが提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記の発光ダイオードの一例として、サファイア基板上に、AlNパッファ層、Siドーピング層、Si、Znドーピング層、Mgドーピング層を順次形成したものがある。そして、p層を形成する場合には最上層の側から電子線を照射して、Mgドーピング層をp型化している。

【0005】 本発明者はこの構造の発光ダイオードの発光効率について研究した結果、電子線の照射強度を変化させると、発光強度が変化することを発見した。この現象に対して、本発明者は、電子線を照射する時に、マグネシウムがドーピングされている層を越えて、下層の発光層にも電子線が照射されることで、その発光層の結晶に欠陥を発生させていると推定した。

【0006】 よって、本発明は、発光ダイオードの発光効率を向上させるために製造方法を改善することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための発明の構成は、3族窒化物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ;  $x=0$ ,  $y=0$ ,  $x=y=0$ を含む)を用いて、n伝導型を示すn層

と、p伝導型を示すp層と、その間に介在する発光層がホモ接合、シングルヘテロ接合、又は、ダブルヘテロ接合で形成された3層構造を有する発光素子の製造方法において、p層を、アクセプタ不純物が添加されてキャリア注入層として機能する厚さだけに電子線が侵入するように設定された加速電圧で電子線を照射することで形成することを特徴とする。

## 【0008】

【発明の作用及び効果】 上記のように、p層を形成するために、発光層には電子線が侵入しない電圧で電子線を照射するようにしているので、発光層に格子欠陥が発生しないため、発光素子の発光効率が向上する。

## 【0009】

【実施例】 図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に500ÅのAlNのパッファ層2が形成されている。そのパッファ層2の上には、順に、膜厚約2.0μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドーピングGaNから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3、膜厚約2.0μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドーピングの( $\text{Al}_{1.2}\text{Ga}_{1-1.2}$ )<sub>0.2</sub>In<sub>0.2</sub>Nから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層4、膜厚約0.5μm、カドミウム(Cd)及びシリコンドーピングの( $\text{Al}_{1.1}\text{Ga}_{1-1.1}$ )<sub>0.1</sub>In<sub>0.1</sub>Nから成る1層(発光層)5、膜厚約1.0μm、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドーピングの( $\text{Al}_{1.2}\text{Ga}_{1-1.2}$ )<sub>0.2</sub>In<sub>0.2</sub>Nから成るp層6が形成されている。そして、p層6に接続するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度n<sup>+</sup>層4に接続するニッケルで形成された電極8が形成されている。電極7と電極8とは、溝9により電氣的に絶縁分離されている。

【0010】 次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、NH<sub>3</sub>とキャリアガスH<sub>2</sub>又はN<sub>2</sub>とトリメチルガリウム( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMA」と記す)とトリメチルインジウム( $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMI」と記す)と、ダイメチルカドミニウム( $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ) (以下「DMCd」と記す)とシラン( $\text{SiH}_4$ )とシクロペンタジエニルマグネシウム( $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) (以下「CP<sub>2</sub>Mg」と記す)である。

【0011】 まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH<sub>2</sub>を流速2 liter/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

【0012】 次に、温度を400℃まで低下させて、H<sub>2</sub>を20 liter/分、NH<sub>3</sub>を10 liter/分、TMAを $1.8 \times 10^{-5}$ モル/分で供給してAlNのパッファ層2が約500Åの厚さに形成された。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、膜厚約2.2μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の

3

シリコンドープのGaN から成る高キャリア濃度 $n^+$ 層3を形成した。

【0013】以下、カドミウム(Cd)とシリコン(Si)を発光中心として発光ピーク波長を430nm に設定した場合の発光層5(アクティブ層)及びクラッド層4、6の組成比及び結晶成長条件の実施例を記す。上記の高キャリア濃度 $n^+$ 層3を形成した後、続いて、サファイア基板1の温度を850℃に保持し、 $N_2$ 又は $H_2$ を10 liter/分、 $NH_3$ を10 liter/分、TMG を $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、TMA を $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、TMI を $0.1 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、シランを導入し、膜厚約0.5  $\mu m$ 、濃度 $1 \times 10^{18}/cm^3$ のシリコンドープの $(Al_{0.47}Ga_{0.53})_{0.9}In_{0.1}N$  から成る高キャリア濃度 $n^+$ 層4を形成した。

【0014】続いて、温度を850℃に保持し、 $N_2$ 又は $H_2$ を20 liter/分、 $NH_3$ を10 liter/分、TMG を $1.53 \times 10^{-4}$ モル/分、TMA を $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、TMI を $0.02 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、DMCdを $2 \times 10^{-7}$ モル/分とシランを $10 \times 10^{-9}$ モル/分導入し、膜厚約0.5  $\mu m$ のカドミウム(Cd)とシリコン(Si)ドープの $(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.94}In_{0.06}N$  から成る発光層5を形成した。発光層5は高抵抗層である。この発光層5におけるカドミウム(Cd)の濃度は、 $5 \times 10^{18}/cm^3$ であり、シリコン(Si)の濃度は、 $1 \times 10^{18}/cm^3$ である。

【0015】続いて、温度を1100℃に保持し、 $N_2$ 又は $H_2$ を20 liter/分、 $NH_3$ を10 liter/分、TMG を $1.12 \times 10^{-4}$ モル/分、TMA を $0.47 \times 10^{-4}$ モル/分、TMI を $0.1 \times 10^{-4}$ モル/分、及び、 $CP_2Mg$ を $2 \times 10^{-4}$ モル/分導入し、膜厚約1.0  $\mu m$ のマグネシウム(Mg)ドープの $(Al_{0.47}Ga_{0.53})_{0.9}In_{0.1}N$  から成るp層6を形成した。p層6のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/cm^3$ である。この状態では、p層6は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega cm$ 以上の絶縁体である。

【0016】次に、反射電子線回折装置を用いて、p層6に一樣に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧10KV、資料電流1  $\mu A$ 、ビームの移動速度0.2mm/sec、ビーム径60  $\mu m \phi$ 、真空度 $5.0 \times 10^{-5}$  Torrである。この電子線の照射により、p層6は、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/cm^3$ 、抵抗率 $2 \Omega cm$ のp伝導型半導体となった。このようにして、図2に示すような多層構造のウエハが得られた。この加速電圧10KVは、図8に示すように、電子線の侵入深さは1  $\mu m$ 以下であり、電子線は1.0  $\mu m$ の膜厚のマグネシウム(Mg)のドープされた層6のみに照射され、下層の発光層5及び高キャリア濃度 $n^+$ 層4には電子線は照射されない。

【0017】以下に述べられる図3から図7は、ウエハ上の1つの素子のみを示す断面図であり、実際は、この素子が連続的に繰り返されたウエハについて、処理が行われ、その後、各素子毎に切断される。

【0018】図3に示すように、p層6の上に、スパッタリングにより $SiO_2$ 層11を2000Åの厚さに形成した。

4

次に、その $SiO_2$ 層11上にフォトリソグراف12を塗布した。そして、フォトリソグرافにより、p層6上において、高キャリア濃度 $n^+$ 層4に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aとその電極形成部をp層6の電極と絶縁分離する溝9を形成する部位Bのフォトリソグرافを除去した。

【0019】次に、図4に示すように、フォトリソグراف12によって覆われていない $SiO_2$ 層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。次に、図5に示すように、フォトリソグراف12及び $SiO_2$ 層11によって覆われていない部位のp層6とその下の発光層5、高キャリア濃度 $n^+$ 層4の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm<sup>2</sup>、 $BCl_3$ ガスを10 ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度 $n^+$ 層4に対する電極取出しのための孔15と絶縁分離のための溝9が形成された。

【0020】次に、図6に示すように、p層6上に残っている $SiO_2$ 層11をフッ化水素酸で除去した。次に、図7に示すように、試料の上全面に、Ni層13を蒸着により形成した。これにより、孔15には、高キャリア濃度 $n^+$ 層4に電気的に接続されたNi層13が形成される。そして、図7に示すように、そのNi層13の上にフォトリソグراف14を塗布して、フォトリソグرافにより、そのフォトリソグراف14が高キャリア濃度 $n^+$ 層4及びp層6に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

【0021】次に、図7に示すようにそのフォトリソグراف14をマスクとして下層のNi層13の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングした。この時、絶縁分離のための溝9に蒸着されたNi層13は、完全に除去される。次に、フォトリソグراف14をアセトンで除去し、高キャリア濃度 $n^+$ 層4の電極8、p層6の電極7が残された。その後、上記の如く処理されたウエハは、各素子毎に切断され、図1に示すpn構造の窒化ガリウム系発光素子を得た。

【0022】このようにして得られた発光素子は、駆動電流20mAで、発光ピーク波長430nm、発光強度100mcdであった。

【0023】又、上記のカドミウム(Cd)とシリコン(Si)の濃度は、それぞれ、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}$ の範囲が発光強度を向上させる点で望ましい。又、シリコン(Si)の濃度は、カドミウム(Cd)に比べて、1/2 ~ 1/10の程度少ない方がより望ましい。

【0024】上記の実施例では、発光層5のバンドギャップが両側に存在するp層6と高キャリア濃度 $n^+$ 層4のバンドギャップよりも小さくなるようなダブルヘテロ接合に形成されている。又、これらの3つの層のAl、Ga、Inの成分比は、GaNの高キャリア濃度 $n^+$ 層の格子定数に一致するように選択されている。又、上記実施例ではダブルヘテロ接合構造を用いたが、シングルヘテロ

接合構造であっても良い。

【0025】上記の実施例において、発光層5は、カドミウム(Cd)とシリコン(Si)とが添加されている。しかし、この発光層5は、亜鉛(Zn)とシリコン(Si)とを添加したものでも良い。又、発光層5と高キャリア濃度 $n^+$ 層4をGaNとし、p層6と発光層5とをヘテロ接合、発光層5と高キャリア濃度 $n^+$ 層4とをホモ接合としても良い。

【0026】上記の実施例では、電子線照射を室温で行っているが、室温よりも高温で電子線照射を行っても良い。上記の実施例では、電子線照射の加速電圧を一通りで行っているが、加速電圧を2通り以上にし、電子線の侵入深さを変えて電子線照射を行っても良い。

【0027】又、発光層5には亜鉛(Zn)とシリコン(Si)が同時にドーパされた $Ga_{1-x}In_xN$ 、p層6はマグネシウム(Mg)のドーパされた $Al_{1-x}Ga_xN$ とマグネシウム(Mg)のドーパされた層の複層で構成して良い。この場合にはこの複層のp層にのみ電子線が照射される。

【0028】又、上記の亜鉛(Zn)とシリコン(Si)の濃度は、それぞれ、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}$ の範囲が発光強度を向上させる点で望ましいことが分かった。さらに好ましくは $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19}$ の範囲が良い。 $1 \times 10^{18}$ より少ないと効果が少なく、 $1 \times 10^{19}$ より多いと結晶性が悪くなる。又、シリコン(Si)の濃度は、亜鉛(Zn)に比べて、10倍～1/10が好ましく、さらに好ましくは1～1/10の間程度か、少ないほうがより望ましい。

【0029】又、発光層5は、カドミウム(Cd)濃度よりもシリコン(Si)濃度が高ければ、i型(半絶縁性)、カドミウム(Cd)濃度よりもシリコン(Si)濃度が低ければn伝導型となる。

【0030】又、上記実施例では、アクセプタ不純物にカドミウム(Cd)、ドナー不純物にシリコン(Si)を用いた例を示したが、アクセプタ不純物は、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、水銀(H

g)を用いても良い。さらに、ドナー不純物には、炭素(C)、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、錫(Sn)、鉛(Pb)を用いることができる。又、ドナー不純物として、イオウ(S)、セレン(Se)、テルル(Te)を用いることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な第1実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図6】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図7】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図8】電子線照射時の印加電圧を媒介変数として、電子線の侵入深さと損失エネルギーとの関係を示した特性図。

【符号の説明】

10…発光ダイオード

1…サファイア基板

2…バッファ層

3…高キャリア濃度 $n^+$ 層

4…高キャリア濃度 $n^+$ 層

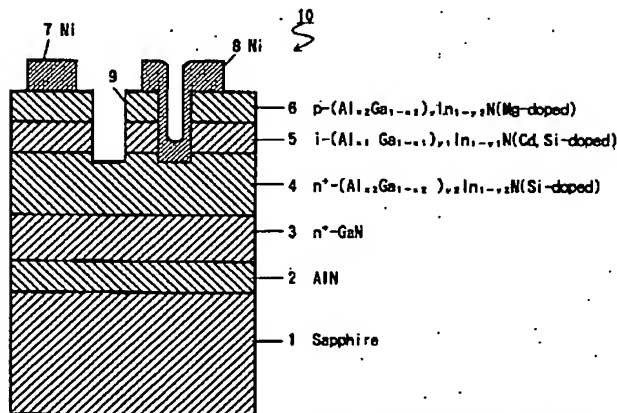
5…発光層

6…p層

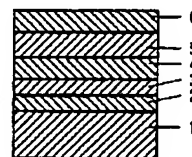
7, 8…電極

9…溝

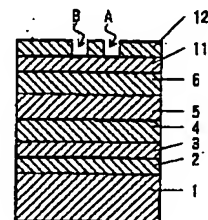
【図1】



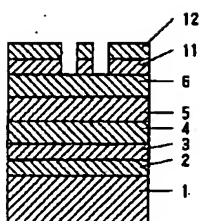
【図2】



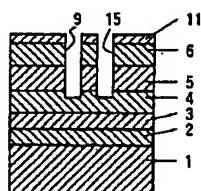
【図3】



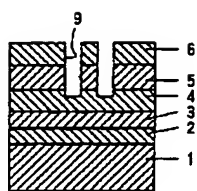
【図4】



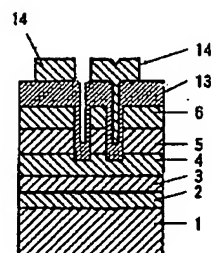
【図5】



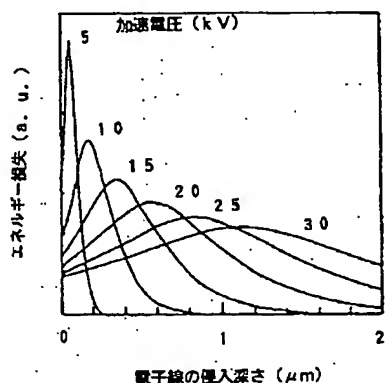
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(71)出願人 591014950

天野 浩

愛知県名古屋市名東区山の手2丁目104

宝マンション山の手508号

(71)出願人 391012224

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

(72)発明者 佐々 道成

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 山崎 史郎

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 小池 正好

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 真部 勝英

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 赤崎 勇

愛知県名古屋市西区浄心1丁目1番38-

805

(72)発明者 天野 浩

愛知県名古屋市名東区神丘町二丁目21 虹

ヶ丘東団地19号103号